

پلیمر شدن تمپلیت آنیلین با استفاده از پلی اسید آلی محلول در آب بر پایه کوپلیمر (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید)

مجید سیدی رودبارکی^۱، آرش افغان^{۲*}، پیمان نجفی مقدم^۳ و محمد قدیری^۲

^۱گروه مهندسی شیمی، دانشکده انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه

^۲گروه شیمی، دانشکده انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه

^۳گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۶/۲۰

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۵/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۰۹

چکیده

پلی آنیلین یک پلیمر رسانای ذاتی است که کاربردهای مختلفی در حسگرها، باتری‌ها، غشاهای جداسازی و محافظ خوردگی فلزات دارد. با توجه به کارایی بالای پلی آنیلین تهیه این پلیمر با خواص بهینه با حفظ رسانایی آن بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. در این پژوهش، پلی آنیلین با پلیمر شدن شیمیایی در حضور یک کوپلیمر اصلاح شده اسیدی به عنوان تمپلیت در نسبت‌های وزنی مختلف سنتز شد. این تمپلیت از اصلاح کوپلیمر (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) با استفاده از سولفانلیک اسید به دست آمد که یک پلی اسید محلول در آب و دارای گروه‌های عاملی سولفونیک اسید است. پلیمرهای تهیه شده با استفاده از آنالیزهای تبدیل فوریه مادون قرمز ($FT-IR$)، میکروسکوپ الکترون عبوری (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد شناسایی قرار گرفتند. الگوهای XRD پلی آنیلین (در حضور HCl) و پلی آنیلین اصلاح شده (در حضور تمپلیت) نشان داد که در اندازه‌های کریستالی نانو تشکیل شده اند. همچنین با اندازه‌گیری رسانایی با استفاده از دستگاه چهارنقطه‌ای مشخص گردید که با پلیمر شدن آنیلین در حضور پلی اسید، رسانایی افزایش می‌یابد (نسبت به پلی آنیلین آندوپه) که نشان می‌دهد دوپینگ پروتونی در پلی آنیلین توسط پلی اسید سنتز شده اتفاق افتاده است.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، پلیمر شدن تمپلیت، پلی اسید، گلیسیدیل متاکریلات، مالئیک انیدرید.

۱- مقدمه

در طول سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه پلیمرهای رسانا صورت گرفته که ناشی از ویژگی‌های الکتریکی جذاب و پتانسیل کاربرد فراوان آن‌ها در زمینه‌های مختلف می‌باشد. در بین پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به خاطر سنتز آسان، هزینه سنتز پایین، پایداری حرارتی و محیطی خوب [۱]، ویژگی‌های ردوکس بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت خوردگی خوب [۲]، همچنین در دسترس بودن و ارزان بودن مونومر اولیه آن بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. پلی آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ میلادی از اکسایش آندی آنیلین روی الکتروود پلاتین حاصل شد. چند سال بعد فریتج^۱ محصولات به دست آمده از

a.afghan@che.uut.ac.ir

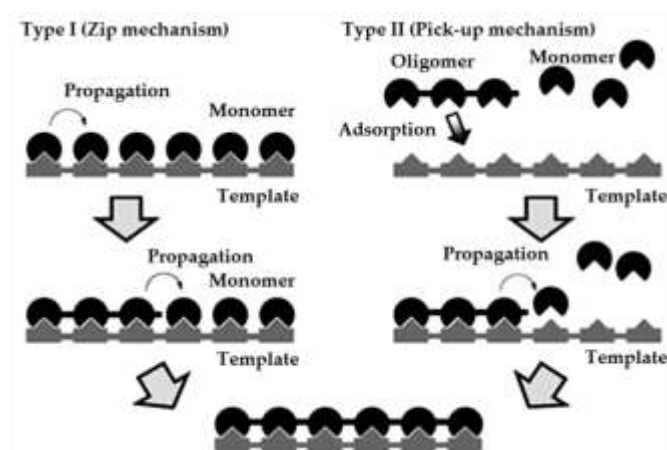
* نویسنده مسئول: استادیار شیمی آلی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

¹ Fritzche

اکسایش شیمیایی این آمین آروماتیک را شناسایی کرد. لتبای^۱ اکسایش رسوب قهوه‌ای تیره‌ای را از اکسایش آندی آنیلین روی الکتروود پلاتین در محلول آبی اسید سولفوریک به دست آورد [۳]. در سال ۱۹۱۰ میلادی گرین و وودهد^۲ جنبه‌های اساسی از پلیمر شدن آنیلین را گزارش کردند. آن‌ها پلیمر شدن آنیلین را در حضور اسیدهای معدنی و اکسیدان‌هایی نظیر پرسولفات دی‌کرومات و کلرات انجام دادند [۴]. پلی‌آنیلین با پایداری محیطی بالا و قابلیت کنترل تغییرات خواص نوری، الکتروشیمیایی و الکتریکی دارای کاربردهای فراوانی می‌باشد که از آن جمله می‌توان به استفاده از آن در محافظت خوردگی فلزات [۵،۶]، تهیه باتری‌های قابل شارژ [۷]، جذب و انتقال عناصر سنگین از محلول‌های آبی [۸] اشاره کرد، همچنین مطالعات زیادی در مورد استفاده از آن به عنوان حسگر بخارات متانول و گازهایی مثل NH_3 ، H_2S ، CO و NO_2 انجام شده است [۹-۱۲].

معمولاً پلی‌آنیلین با اکسیداسیون آنیلین در محلول اسیدی و با استفاده از یک اکسنده قوی صورت می‌گیرد [۱۳]. محققان تهیه شیمیایی پلی‌آنیلین در حضور اسیدهای پلیمری مختلف را گزارش کرده‌اند [۱۴-۱۸]. با استفاده از پلی اسید آلی به جای اسیدهای معدنی می‌توان خواص مکانیکی پلی‌آنیلین را بهبود بخشید و به عبارتی اسید آلی، نقش تقویت کننده را ایفا می‌کند در نتیجه اسیدهای آلی علاوه بر این که نقش دوپه کنندگی را می‌توانند داشته باشند به علت داشتن خواص مکانیکی، بر خواص پلی‌آنیلین تهیه شده نیز تأثیرگذار خواهند بود [۱۷].

پلیمر شدن تمپلیت، یک روش پلیمر شنی است که ساختار یک پلیمر را با استفاده از فعل و انفعالات مولکولی در طول پلیمر شدن کنترل می‌کند و پلیمر شدن ماتریس نیز نامیده می‌شود [۱۹]. برای مکانیزم پلیمر شدن تمپلیت، دو دیدگاه وجود دارد: مکانیزم zip و مکانیزم pick up. در شکل ۱، این دو مکانیزم نشان داده شده است.



شکل ۱- نمایش شماتیک مکانیزم‌های پلیمر شدن تمپلیت [۱۷]

¹ Letheby

² Green and Woodhead

با توجه به کاربرد پلیمرهای حاوی گروه‌های اسیدی محلول در آب در تهیه پلی‌آنیلین و بهبود فرایندپذیری آن، استفاده از برخی کوپلیمرها در این زمینه مناسب است [۲۰]. جهت ایجاد خاصیت پروتوندی در کوپلیمرها می‌توان عوامل اصلاح کننده‌ای که حاوی گروه‌های سولفونیک اسید هستند استفاده نمود. در میان عوامل سولفوناسیون، سولفورتری اکسید [۲۱]، سولفوریک اسید، اولئوم [۲۲]، پارا آمینوبنزن سولفونیک اسید [۲۳، ۲۴] و کلروسولفونیک اسید [۲۵] به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند اما بعضی از آن‌ها در طول واکنش باعث تخریب زنجیره پلیمری می‌شوند که ناشی از واکنش پذیری بالای آن‌هاست. به عنوان مثال از پارا آمینوبنزن سولفونیک اسید برای اصلاح کوپلیمرها در تهیه هیدروژل‌ها جهت جذب یون‌های فلزی استفاده شده است [۲۶].

در این کار پژوهشی، از پارا آمینوبنزن سولفونیک اسید (سولفانلیک اسید) برای سولفوناسیون کوپلیمر (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) استفاده شده است. در ادامه، کوپلیمر سولفونه شده به عنوان پلی اسید محلول در آب برای تهیه پلی‌آنیلین با استفاده از پلیمر شدن تمپلیت استفاده شده است. پلیمرهای حاصل توسط روش‌های مختلف از قبیل FT-IR، SEM، XRD و TGA مورد شناسایی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

آنیلین با خلوص ۹۹٪، آمونیوم پرسولفات، گلیسیدیل متاکریلات، مالئیک انیدرید، سولفانلیک اسید، بنزوئیل پراکساید، تتراهیدروفوران، اتیل استات، n-هگزان و استیک اسید همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص زیاد بودند و بدون خالص سازی استفاده شدند، مونومر آنیلین نیز قبل از پلیمر شدن تقطیر می‌شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

ثبت طیف‌های FT-IR توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Nexus-670 ساخت کارخانه Nicolet Thermo با استفاده از قرص KBr انجام شده است و مورفولوژی سطح و اندازه ذرات با استفاده از تصاویر SEM گرفته شده توسط دستگاه SEM مدل LEO 1430VP بررسی شده است. آنالیز وزن سنجی حرارتی با استفاده از دستگاه Shimadzu مدل TGA-50 انجام شده است. طیف‌های XRD نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه XRD مدل X/Pert Pro ساخت کمپانی Panalytical با مواد آندی مسی با طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ثبت گردیده است. اندازه گیری رسانایی محصولات حاصل با استفاده از دستگاه رسانایی‌سنج چهارنقطه‌ای ساخت شرکت الکتروود آذر انجام گرفت.

۳-۲-۲- روش‌ها

۳-۲-۱- تهیه کوپلیمر گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید (PGMMA)

برای تهیه این کوپلیمر، مونومرهای گلیسیدیل متاکریلات (۱۴/۰۶ میلی‌مول، ۲ گرم) و مالئیک انیدرید (۱۷/۲۸ میلی‌مول، ۱/۶۶ گرم) در یک بالن دو دهانه صد میلی لیتری مخلوط شدند. سپس مقدار ۸۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران خشک به بالن اضافه شد و محتویات بالن به مدت ۲۰ دقیقه گاززدایی شد. پس از آن مقدار ۰/۰۷۴ گرم (۰/۳۲ میلی‌مول) بنزوئیل پراکساید به عنوان آغازگر به بالن اضافه گردید و واکنش تحت گاز بی‌اثر به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در پایان محتویات بالن بعد از سرد شدن در یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر n-هگزان به عنوان ضدحلال ریخته شد. رسوب را چندین بار با n-هگزان شستشو داده تا مونومرها و الیگومرهای با جرم مولکولی پایین زوده شوند. رسوب پودری حاصل برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در آون خلا قرار گرفت. بازده واکنش ۶۱ درصد بود.

۳-۲-۲- سولفوناسیون کوپلیمر PGMMA

ابتدا محلولی از کوپلیمر (PGMMA) (۴/۱۶ میلی‌مول، ۱ گرم) در استیک اسید (۳۰ میلی‌لیتر) تهیه گردید و در ظرف دیگر نیز سولفانلیک اسید (۴/۱۶ میلی‌مول، ۰/۷۲ گرم) در آب جوش (۳۰ میلی‌لیتر) حل شد. محلول آبی سولفانلیک اسید، قطره قطره به محلول آبی کوپلیمر اضافه گردید. محتویات بالن یک ساعت در دمای محیط همزده شد تا مخلوط کاملاً یکنواخت شود، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. بعد از اتمام واکنش، محتویات بالن در بشر حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر اتیل استات به عنوان ضدحلال ریخته شد. رسوب حاصل توسط دستگاه سانتریفیوژ جداسازی گردید و در دمای محیط خشک شد. بازده واکنش ۶۵ درصد بوده است.

۳-۲-۳- تمپلیت پلیمر شدن آنیلین

ابتدا محلولی از آنیلین دو بار تقطیر شده در اسید با نسبت‌های مختلف (مطابق جدول ۱) تهیه شد. همچنین محلول اکسیدان با حل کردن آمونیوم پرسولفات در آب مقطر تهیه گردید. هر دو محلول در حمام آب یخ در دمای چهار درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در یک بالن سه دهانه مجهز به اتمسفر آرگون، پروب فراصوت و قیف افزایشنده (حاوی آمونیوم پرسولفات)، محلول اسیدی آنیلین ریخته شد. اکسیژن‌زدایی از محلول نمک آنیلین توسط آرگون به مدت ۲۰ دقیقه صورت گرفت و دمای محلول تا ۰-۴ درجه سانتی‌گراد کاهش داده شد. سپس محلول اکسیدان به صورت قطره‌قطره در مدت زمان یک ساعت تحت امواج فراصوت به محلول آنیلین اضافه شد. محلول به مدت ۴ ساعت در این دما تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا پلیمر شدن کامل شود. بعد از ۴ ساعت پودر حاصل صاف گردید و چندین بار توسط متانول و آب مقطر شسته شد. پودر سبز رنگ بدست آمده

فرم نمک امرالدین دوپه شده با اسید با ساختار نشان داده شده است. بازده واکنش‌ها در محدوده ۹۵-۹۰ درصد می‌باشند. مشکلی که در دوپینگ پلی‌آنیلین با اسید HCl وجود دارد خوردگی زیاد آن بوده و همچنین پلیمر حاصل فرایندپذیری کمی دارد. به همین علت پلی‌آنیلین را با محلول آمونیاک به فرم بازی در می‌آورند که قابل دوپه شدن با اسیدهای آلی و سایر اسیدها باشد. برای تبدیل به حالت بازی امرالدین رسوب سبز رنگ به مدت ۲ ساعت در محلول ۱/۵ مولار آمونیاک هم زده شد. رسوب بعد از صاف شدن تا بی‌رنگ شدن زیرصافی، با متانول شسته شد. در نهایت پودر حاصل در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید [۲۷]. در واکنش‌های دیگری به منظور مقایسه با محصولات واکنش‌های فوق و این که مقدار اسیدیته تا چه اندازه در پلیمر شدن آنیلین و رسانایی آن تأثیر دارد، به محلول نمک آنیلین تا حدی که pH محلول تا حدود ۱/۵ کاهش یابد، اسید هیدروکلریک ۱ مولار اضافه شد و بعد محلول اکسیدان به آن اضافه گردید.

جدول ۱. سنتز پلی‌آنیلین با اسید آلی و معدنی در نسبت‌های مختلف

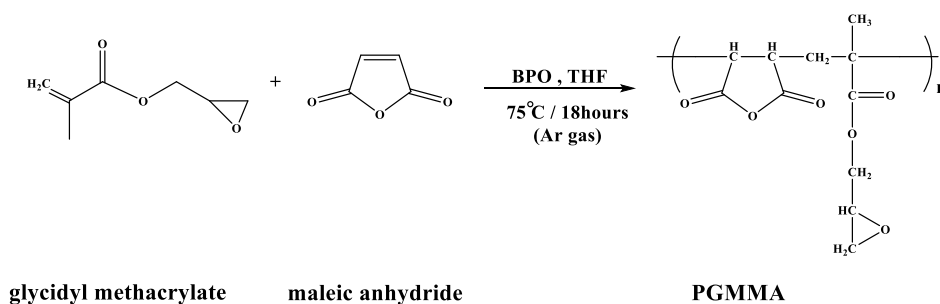
محلول اکسیدان		محلول نمک آنیلین			پلی‌اسید (g) (محلول در ۱۰ mL آب مقطر)	آنیلین (g)	کد نمونه
آب مقطر (mL)	آمونوم‌پرسولفات (g)	pH (نمک آنیلین)	اسید هیدروکلریک				
۵۰	۶/۱	۱	۵۰ mL یک مولار	-	۲	PANI	
۵	۰/۶۱	۴/۱	-	۰/۲	۰/۲	PP1	
۵	۰/۶۱	۱/۵	+	۰/۲	۰/۲	PP2	
۵	۰/۶۱	۵/۴	-	۰/۱	۰/۲	PP3	
۵	۰/۶۱	۱/۵	+	۰/۱	۰/۲	PP4	
۵	۰/۳۰	۳/۹	-	۰/۲	۰/۱	PP5	
۵	۰/۳۰	۱/۵	+	۰/۲	۰/۱	PP6	
۵	۰/۳۰	۳	-	۰/۴	۰/۱	PP7	

۳- نتایج و بحث

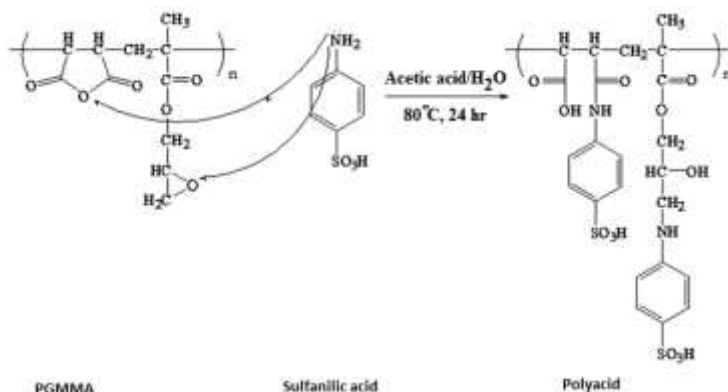
۳-۱- بررسی طیف تبدیل فوریه مادون قرمز

شکل ۲، مراحل تهیه کوپلیمر، کوپلیمر اصلاح شده (سولفونه شده) و پلی‌آنیلین در شرایط اسیدی را نشان می‌دهد.

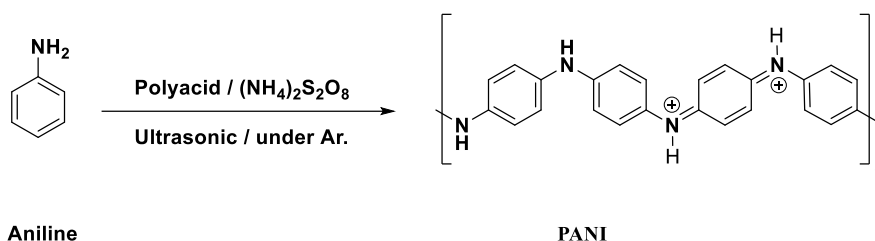
(الف)



(ب)



(ج)

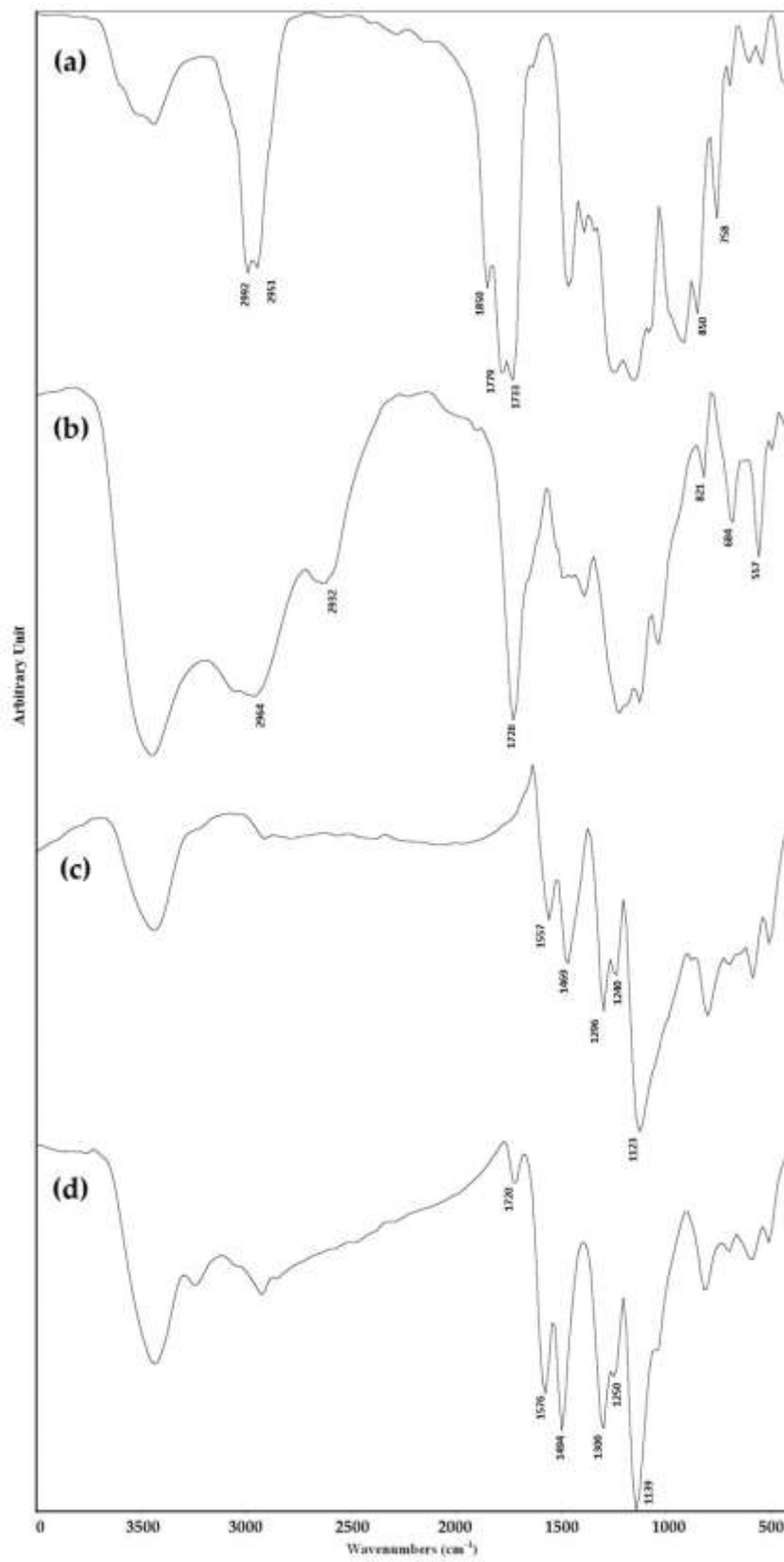


شکل ۲. تهیه الف) کوپلیمر PGMMMA (ب) پلی اسید آلی ج) پلی آنیلین دوپه شده با اسید

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید)، پلی آنیلین خالص، پلی اسید و پلی آنیلین تهیه شده در حضور پلی اسید در شکل ۳ مشاهده می گردد. در طیف مربوط به کوپلیمر (a)، باندهای جذبی موجود در cm^{-1} ۲۹۹۲ و cm^{-1} ۲۹۵۱ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H آلیفاتیک می باشد. باند موجود در ناحیه cm^{-1} ۱۷۷۹ و cm^{-1} ۱۸۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O انیدریدی می باشد. ارتعاشات کششی C=O استری (مربوط به گلیسیدیل متاکریلات) نیز در cm^{-1} ۱۷۳۳ ظاهر شده است و در نهایت دو باند جذبی ظاهر شده در cm^{-1} ۷۵۸ و cm^{-1} ۸۵۰ مربوط به ارتعاشات ناشی از تغییر شکل حلقه اپوکسیدی می باشد در طیف FT-IR مربوط به پلی اسید (b)، باندهای جذبی در cm^{-1} ۱۱۲۶ و cm^{-1} ۱۲۲۲ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه SO_2 و پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۶۸۴ به ارتعاشات پیوند S-O نسبت داده می شود. پهن شدگی گسترده در محدوده cm^{-1} ۲۵۰۰-۳۴۰۰ متعلق به ارتعاشات کششی اسیدی گروه $\text{SO}_3\text{-H}$ می باشد که باند مربوط به گروه OH حاصل از باز شدن حلقه اپوکسی را پوشش داده است. باند جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۷۲۶ گروه کربونیل استری و کربونیل اسیدی را نشان می دهد که وجود برآمدگی در قسمت راست طیف به علت کربونیل آمیدی حاصل از اتصال گروه سولفانلیک اسید بر روی حلقه انیدریدی می باشد. همچنین در طیف مربوط به پلی آنیلین (c)، نوارهای جذبی شاخص در cm^{-1} ۱۴۶۹ و

1557 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی حلقه های بنزنویدی و کینویدی در ساختار زنجیر اصلی پلی آنیلین می باشد. باند جذبی 1296 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-N و نوار جذبی قوی واقع در 1123 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات خمشی در صفحه پیوندهای C-H می باشد [۲۸].

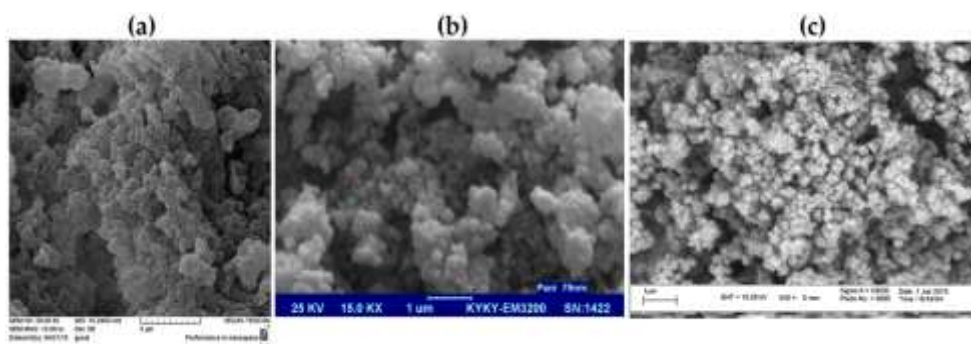
در طیف FT-IR پلی آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید (d)، حضور باند جذبی در ناحیه 1720 cm^{-1} نشان از وجود گروه کربونیل استری دارد که در نتیجه حضور پلی اسید در ترکیب نهایی است. می توان گفت که در جریان سنتز پلی آنیلین در حضور محلول پلی اسید، پلی اسید نقش دوپانت برای تهیه پلی آنیلین را ایفا کرده است لذا به صورت جفت یون در کنار پلی آنیلین پروتونه شده وجود دارد.



شکل ۳- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز، (a) کوپلیمر G MMA، (b) پلی اسید PA، (c) پلی آنیلین خالص PANI، (d) پلی آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید PP3

۲-۳- بررسی مورفولوژی با استفاده از SEM

شکل ۴، تصاویر SEM پلی‌آنیلین خالص، پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) و پلی‌آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید را نشان می‌دهد. تصویر SEM پلی‌آنیلین خالص نشان می‌دهد که ذرات ساختار کروی و اسفنج مانند و نسبتاً یکنواختی دارد. تصاویر SEM کوپلیمر، کلوخه‌ای بودن ذرات را نشان می‌دهد. تصاویر SEM پلی‌آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید، تصاویر ساختار کاملاً همگونی را نشان می‌دهد که دارای مورفولوژی دانه‌ای می‌باشد که در برخی نواحی تجمع یافته اند. قطر ذرات در این تصاویر در حدود ۴۰ تا ۶۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. این تصاویر اثبات می‌کند که سنتز این پلیمر در حضور امواج فراصوت منجر به شکل‌گیری ذرات در مقیاس نانو شده است. می‌توان گفت تصاویر، کاملاً وجود دانه‌های یک شکل و یک اندازه را نشان می‌دهد. حضور تمپلیت در محیط اسیدی دلیلی بر این نوع مورفولوژی می‌باشد.



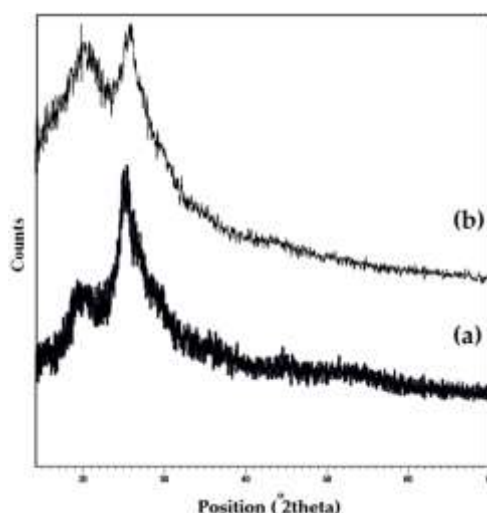
شکل ۴- تصاویر SEM، (a) پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید)، (b) پلی‌آنیلین خالص و (c) پلی‌آنیلین سنتز شده در حضور پلی‌اسید

۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس

شکل ۵، طیف XRD پلی‌آنیلین خالص و پلی‌آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید را نشان می‌دهد. طیف XRD پلی‌آنیلین خالص، دارای دو پیک پهن در موقعیت‌های $2\theta = 20/45$ ، $25/65$ درجه می‌باشد. این دو پیک شناسه پلی‌آنیلین در طیف XRD می‌باشد [۲۸]. حضور این دو پیک کریستالی بودن و به نوعی تشکیل گویچه‌های کریستالی پلی‌آنیلین سنتز شده با دوپینگ پروتونی در حضور امواج فراصوت را نشان می‌دهد. با بررسی XRD پلی‌آنیلین سنتز شده با پلیمر شدن تمپلیت نیز، پیک‌هایی در $2\theta = 20/39$ ، $25/68$ مشاهده می‌شود. طیف XRD حاصل از این پلیمر مشابه با طیف پلی‌آنیلین دوپه شده با HCl است، البته پیک‌های مشاهده شده در مقایسه با آن، بلندتر است که نشان از بهبود کریستالیت در پلیمر مذکور می‌باشد. در واقع حضور پلی اسید به عنوان تمپلیت باعث جهت‌گیری بهتر زنجیره‌های پلی‌آنیلین و کریستالینیت بیشتر این پلیمر در شرایط سنتزی شده است. با استفاده از معادله شرر و شکل طیف XRD می‌توان به طور تقریبی قطر بلورات پلی‌آنیلین را محاسبه کرد که در جدول ۲ آورده شده است. معادله شرر اندازه دانه بلور کروی شکل را بر حسب پهنای پیک پراش اشعه ایکس در نصف ارتفاع می‌دهد. رابطه (۱)، معادله شرر را نشان می‌دهد:

$$D = (0.9 \lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

در رابطه (۱)، D اندازه دانه کریستالی بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، θ زاویه پراکندگی و β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان می باشد. همانطور که در جدول ۲ مشخص است قطر بلورات در پلی آنیلین سنتز شده با پلیمر شدن تمپلیت کم تر از پلی آنیلین سنتز شده با HCl است.



شکل ۵- الگوی XRD، (a) پلی آنیلین خالص و (b) پلی آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید PP3

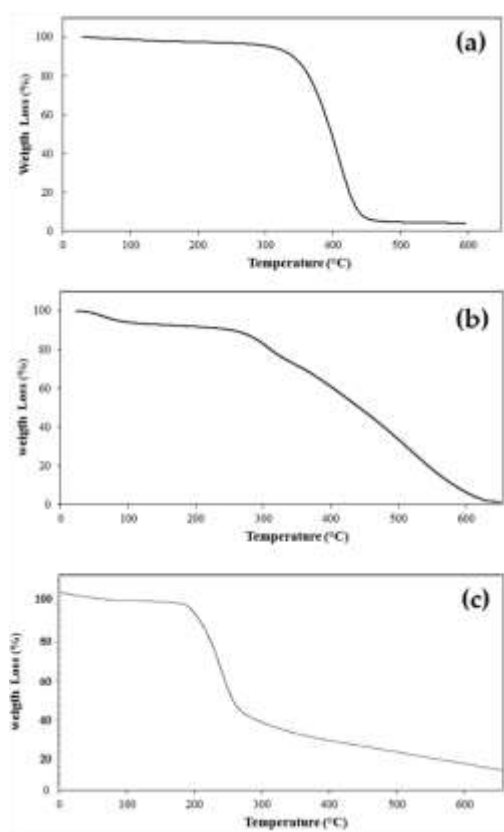
جدول ۲. اندازه کریستال نمونه های تهیه شده

کد نمونه	پیک	موقعیت پیک (2θ)	ارتفاع پیک	پهنا در نصف ارتفاع پیک	قطر بلور (نانومتر)
PANI	۱	۲۰/۴۵	۱۳۲	۰/۸۶	۹/۳۸
PANI	۲	۲۵/۶۵	۲۴۳	۱/۱۵	۷/۰۸
PP3	۱	۲۰/۳۹	۱۰۲۰	۲/۸۳	۲/۸۴
PP3	۲	۲۵/۶۸	۱۱۰۰	۰/۹۴	۸/۶۲

۳-۴- بررسی خواص حرارتی

شکل ۶، نمودار توزین حرارتی پلی آنیلین، کوپلیمر (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) و پلی آنیلین سنتز شده در حضور پلی اسید را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۶b مشاهده می شود پلی آنیلین دوپه شده با HCl در یک مرحله شروع به تجزیه شدن می کند. شیب ضعیفی که در ابتدای منحنی مشاهده می شود مربوط به خروج حلال از نمونه می باشد که در دمای حدود 100°C به دلیل تبخیر ترکیبات با وزن مولکولی پایین همچون آب و دوپانت (HCl) افت دمایی وجود دارد. در دمای 260°C تخریب زنجیره های اصلی پلی آنیلین آغاز شده است و در حوالی 400°C تخریب کامل شده است. شیب تخریب زیاد می باشد و در محدوده باریکی تا 275°C ، حدود ۷۵ درصد زنجیره های پلیمری از بین رفته است.

نمودار توزین حرارتی کوپلیمر PGMMA در شکل ۶a نشان می‌دهد که کوپلیمر در یک مرحله شروع به تجزیه شدن می‌کند. همانطور که گفته شد شیب ضعیف در ابتدای منحنی‌ها مربوط به خروج حلال از نمونه می‌باشد که در این نمونه هم دیده می‌شود. کاهش جرم نمونه حدوداً از دمای 310°C به علت باز شدن حلقه و خروج CO_2 شروع می‌شود و همچنین در دمای 460°C تجزیه زنجیره و حلقه آروماتیک اتفاق می‌افتد. در نمودار توزین حرارتی پلی‌آنیلین سنتز شده با پلیمر شدن تمپلیت، سه مرحله افت وزنی مشاهده می‌شود که شیب ضعیف در 65°C به خروج رطوبت نسبت داده می‌شود. مرحله دوم افت وزنی که از دمای 250°C شروع می‌شود، تخریب زنجیره‌های پلیمری انتظار می‌رود مربوط به پلی‌آنیلین باشد ولی سرعت تخریب با شیب کمی انجام می‌گیرد و در مرحله سوم افت وزنی که از دمای 340°C شروع می‌شود تخریب پلی‌آنیلین با پلی‌اسید در هم ادغام می‌شود که در بازه دمایی 340 تا 600°C ، تجزیه حرارتی تکمیل می‌گردد. نهایتاً در دمای 800°C حدود ۹۸/۱ درصد اتلاف وزنی مشاهده می‌شود. عمده تغییر وزن در اثر تخریب در بالای 450°C مشاهده می‌شود در حالی که در پلی‌آنیلین، در کم‌تر از 250°C این تغییر وزن دیده می‌شود.



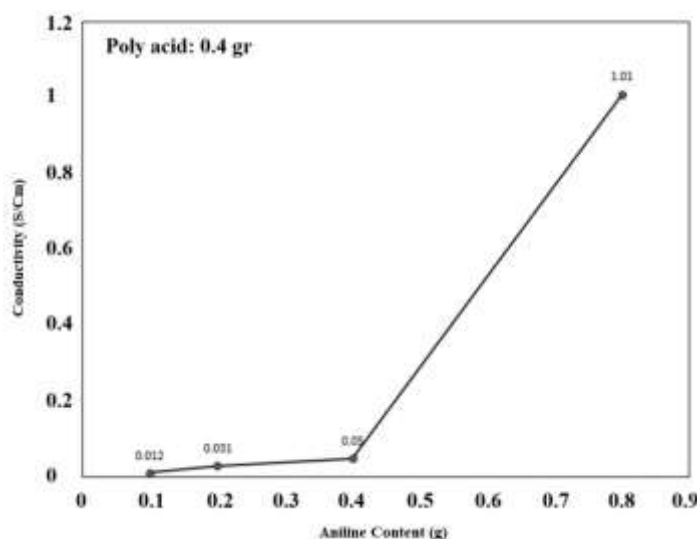
شکل ۶- نمودار توزین حرارتی، (a) پلی (گلیسیدیل متاکریلات-ماتیک انیدرید)، (b) پلی‌آنیلین دوپه شده با HCl و (c) پلی‌آنیلین سنتز شده در حضور پلی‌اسید

۵-۳- بررسی رسانایی الکتریکی

رسانایی پلی آنیلین تهیه شده در حضور اسید معدنی و اسید آلی در جدول ۳ آورده شده است. هنگامی که پلیمر شدن به نسبت یک به دو، آنیلین به پلی اسید که pH برابر ۵/۴ بود انجام شد میزان رسانایی S/cm ۱/۰۱ می باشد در حالی که پلیمر شدن با همین نسبت مونومر به پلی اسید ولی با این تفاوت که با افزایش اسید هیدروکلریک، pH محیط پلیمر شدن را تا حدود ۱/۵ کاهش داده شد میزان رسانایی تا S/cm ۱۳/۵۹ افزایش یافت و این حکایت بر این دارد که میزان اسیدیته تر بودن محیط واکنش، بر میزان رسانایی پلی آنیلین تأثیر داشته است. شکل ۷، نمودار رسانایی پلی آنیلین سنتز شده با پلیمر شدن تمپلیت آنیلین در حضور دوپانت پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) سولفونه شده بر حسب مقدار آنیلین موجود در واکنش پلیمر شدن را نشان می دهد. برای مشخص شدن تأثیر افزایش آنیلین بر رسانایی، مقدار پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) سولفونه شده ثابت لحاظ شده است (مقدار ۰/۴ گرم). با توجه به اطلاعات موجود مشهود است که با افزایش مقدار مونومر آنیلین نسبت به پلی اسید، رسانایی پلی آنیلین افزایش می یابد همچنین افزایش پلی (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) سولفونه شده در تمپلیت پلیمر شدن آنیلین، منجر به کاهش رسانایی پلی آنیلین خالص شده است، این کاملاً مشخص است که با افزودن یک پلیمر عایق باعث اثر عکس بر رسانایی می شود، زیرا که با افزایش مقدار پلی اسید ذاتاً عایق که البته نقش دوپه کنندگی نیز دارد فرایند پرش الکترونی بین زنجیری کاهش یافته در نتیجه رسانایی پلی آنیلین با افزایش پلی اسید کاهش می یابد. با این وجود رسانایی کلیه نمونه های پلی آنیلین دوپه شده با اسید هیدروکلریک - پلی اسید در مقایسه با یک تحقیق انجام شده بر روی رسانایی پلی آنیلین دوپه شده با اسید هیدروکلریک - بنزن سولفونیک اسید (0.77 S/cm) به مراتب بیشتر است [۲۹].

جدول ۳. رسانایی قرص های پلی آنیلین دوپه شده با HCl و پلی اسید

کد نمونه	pH (نمک آنیلین)	دوپانت	رسانایی (S/cm)
PANI	۱/۵	HCl	۲۳/۲۹
PP1	۱/۵	پلی اسید	۰/۰۵
PP2	۱/۵	پلی اسید + HCl	۹/۷۶
PP3	۵/۴	پلی اسید	۱/۰۱
PP4	۱/۵	پلی اسید + HCl	۱۳/۵۹
PP5	۳/۹	پلی اسید	۰/۰۳۱
PP6	۱/۵	پلی اسید + HCl	۷/۶۷
PP7	۳	پلی اسید	۰/۰۱۲
پلی آنیلین آندوپه	-	-	نارسانا



شکل ۷- نمودار رسانایی پلی‌آنیلین تهیه شده در حضور پلی‌اسید

۴- نتیجه گیری

کوپلیمر (گلیسیدیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) سنتز شده که نامحلول در آب است در ادامه توسط پارا آمینوبنزن سولفونیک اسید اصلاح گردید که (پلی‌اسید) حاصل از این واکنش به صورت محلول در آب بدست آمد و برای سنتز پلیمر رسانا، در پلیمر شدن تمپلیت پلی‌آنیلین مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نشان داد که سنتز این پلیمر در حضور امواج فراصوت منجر به شکل‌گیری ذرات در مقیاس نانو شده است که تصاویر، کاملاً وجود دانه‌های یک شکل و یک اندازه را نشان می‌دهد. حضور تمپلیت در محیط اسیدی دلیلی بر این نوع مورفولوژی می‌باشد. در بررسی طیف‌های پراش اشعه ایکس مشخص شد که قطر بلورها در پلی‌آنیلین سنتز شده با پلیمر شدن تمپلیت کم‌تر از پلی‌آنیلین سنتز شده با HCl است، در واقع حضور پلی‌اسید به عنوان تمپلیت باعث جهت‌گیری بهتر زنجیره‌های پلی‌آنیلین و کریستالینیت بیشتر این پلیمر در شرایط سنتزی شده است. پلی‌آنیلین دوپه شده با هیدروکلریک اسید در مقایسه با پلی‌آنیلین دوپه شده با پلی‌اسید در دمای بالاتر اما با شیب تندتر تحت تجزیه حرارتی قرار می‌گیرد. به این معنی که اتلاف وزنی پلی‌آنیلین دوپه شده با HCl در بازه دمایی کمتری رخ می‌دهد. رسانایی پلی‌آنیلین با افزایش پلی‌اسید، کاهش یافته ولی مقدار آن نسبت به حالت آندوپه بهبود یافته است که نشان می‌دهد دوپینگ پروتونی در پلی‌آنیلین توسط پلی‌اسید سنتز شده اتفاق افتاده است. می‌توان گفت که پلی‌اسید سنتز شده می‌تواند به عنوان دهنده پروتون در بسیاری از واکنش‌های حساس به اسیدهای معدنی و دیگر واکنش‌ها ایفای نقش نموده و در برخی موارد جایگزین مناسبی برای اسیدهای معدنی به خصوص اسید هیدروکلریک باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی ارومیه کمال تشکر را دارند.

۶- مراجع

- [1] M. Khairy and M. E. Gouda, *Journal of Advanced Research*. **6** (2014) 555.
- [2] A. Kellenberger, N. Plesu, M. T. L. Mihali and N. Vaszilcsin, *Polymer*. **54** (2013) 3166.
- [3] A. A. Syed and M. K. Dinesan, *Talanta*. **38** (1991) 815.
- [4] A. G. Green and A. E. Woodhead, *Journal of the Chemical Society, Transactions*. **97** (1910) 2388.
- [5] N. Ahmad and A. G. Mc Diarmid, *Synthetic Metals*. **78** (1996) 103.
- [6] D. W. DeBerry, *Journal of the Electrochemical society*. **132** (1985) 1022.
- [7] A. Mc Diarmid, L. Yang, W. Huang and B. Humphrey, *Synthetic Metals*. **18** (1987) 393.
- [8] (a) R. Ansari, J. Feizy and A. F. Delavar, *Journal of Chemistry*. **5** (2008) 853. (b) M. Dinari, S. Neamati, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **589** (2020) 124438.
- [9] G. Liu and Co Workers, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **323**(2020)128699 .
- [10] K. S. Jian and Co Workers, *Polymers*. **11**(2019)184.
- [11] D. Zhang, X. Fan, X. Hao and G. Dong, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **58**(2019)1906.
- [12] S. Jain, N. Karmakar, A. Shah and N. G. Shimpi, *Materials Science and Engineering: B*. **247**(2019)114381.
- [13] E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis *Synthetic Metals*. **36** (1990) 139.
- [14] J. Shen, S. Shahid, I. Amura, A. Sarihan, M. Tian and E. Emanuelsson, *Synthetic metals*. **254** (2018)151.
- [15] C. Tengstedt, A. Crispin, C-H. Hsu, C. Zhang, I. D. Parker, William R. Salaneck and Mats Fahlman, *Organic electronics*. **6** (2005) 21.
- [16] O. L. Gribkova, A. A. Nekrasov, M. Trchova, V. F. Ivanov, V. I. Sazikov, A. B. Razova, V. A. Tverskoy and A. V. Vannikov, *Polymer*, **52** (2011) 2474.
- [17] A. A. Nekrasov, O. L. Gribkova, V. I. Zolotarevskii, A. A. Isakova, V. F. Ivanov and A. V. Vannikov, *Russian Journal of Electrochemistry*. **50** (2014) 1105.
- [18] V. F. Ivanov, O. L. Gribkova, K. V. Cheberyako, A. A. Nekrasov, V. A. Tverskoi and A. V. Vannikov *Russian Journal of Electrochemistry*, **40** (2004) 299.
- [19] A. Mitsuru and H. Ajiro. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. (2015) 2498.
- [20] (a) P. Herrasti, P. Ocon, A. Ibanez and E. Fatas, *Journal of Applied Electrochemistry*. **33** (2003) 533. (b) E. Nazarzadeh Zareh and P. N. Moghadam, *Journal of Applied Chemistry* **5** (1394) 13, in Persian.
- [21] Z. Weng, P.-Y. Zhang, G.-W. Chu, H.-K. Zou, W. Wang, J. Yun et al, *Journal of chemical engineering of Japan*. **48** (2015) 127.
- [22] T. Hoshi, J. Miyake, M. Watanabe and K. Miyatake, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **88** (2015) 183.

- [23] H. Li, J. Fan, Z. Shi, M. Lian, M. Tian and J. Yin, *Polymer*. **60** (2015) 96.
- [24] T. D. T. Vu, V. H. Pham, S. H. Hur and J. S. Chung, *Polymer Composites*. **37** (2016) 44.
- [25] P. Kumar and P. P. Kundu, *Electrochimica Acta*. **173** (2015) 124.
- [26] P. N. Moghadam, R. Hasanzadeh and J. Khalafy, *Iranian Polymer Journal*. **22** (2013) 133.
- [27] P. N. Moghadam and E. Nazarzadeh Zareh, *e-Polymers*. **10** (2010) 588.
- [28] U. M. Casado M. I. Aranguren and N. E. Marcovich, *Ultrasonics sonochemistry*. **21** (2014) 1641.
- [29] N. Karaoglan and C. Bindal, *Engineering Science and Technology; an International Journal*. **21** (2018) 1152.

